

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09260312 A**(43) Date of publication of application: **03.10.97**

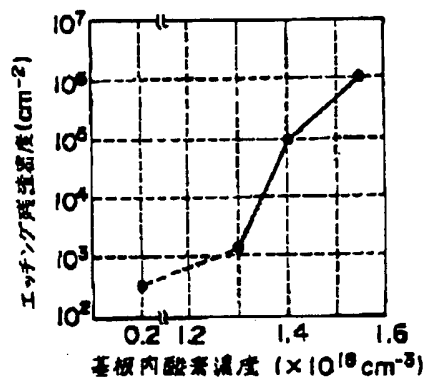
(51) Int. Cl.

**H01L 21/302****H01L 21/02****H01L 21/76**(21) Application number: **08068085**(22) Date of filing: **25.03.96**(71) Applicant: **TOYOTA CENTRAL RES & DEV  
LAB INC**(72) Inventor: **HAYAKAWA TETSUO  
SUZUKI TAKASHI**(54) **SEMICONDUCTOR DEVICE AND  
MANUFACTURE THEREOF**

## (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To form a trench in a desired shape when it is formed in a semiconductor substrate and make a selectivity for an oxide film large in etching and lower the appearance of an etching residue.

**SOLUTION:** At least in a region to correspond to a depth from the surface of a silicon substrate to a bottom face of a trench, the concentration of oxygen in the silicon substrate is set at  $1.3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  or below before formation of an oxide film to prevent an oxygen deposit from being generated at the time of formation of the oxide film. To be more specific, the silicon substrate is annealed with hydrogen to lower the concentration of oxygen in the substrate to the above level or below and then the oxide film is formed and patterned and then a trench is formed with halogen gas (for example, Br gas) as a main reaction gas. By this method, the appearance of an etching residue at the time of formation of the trench can be lowered. Or, such a silicon substrate which has the concentration of oxygen  $1.3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  or below would be used instead of doing above process.



COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(51)Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/302			H 0 1 L 21/302	Z
21/02			21/02	B
21/76			21/76	N

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平8-68085	(71)出願人	000003609 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1
(22)出願日	平成8年(1996)3月25日	(72)発明者	早川 哲生 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(72)発明者	鈴木 隆司 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(74)代理人	弁理士 吉田 研二 (外2名)

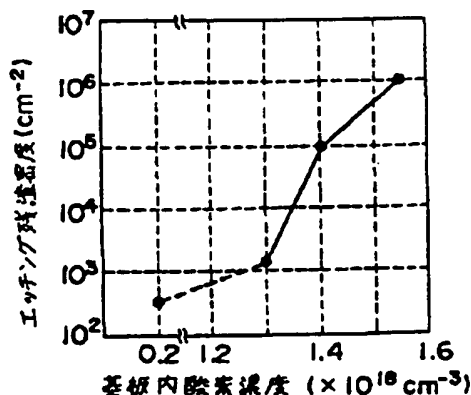
(54)【発明の名称】 半導体装置及び半導体装置の製造方法

(57)【要約】

【課題】 半導体基板にトレンチを形成するにあたり理想の形状に形成しかつエッチングにおける酸化膜選択比を大きくし、さらにエッチング残渣の発生を低減する。

【解決手段】 少なくともシリコン基板表面からトレンチ底面に相当する深さまでの領域内において、酸化膜形成前にシリコン基板内酸素濃度を $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下として、酸化膜形成時に酸素析出物が生成されないようにする。具体的には、シリコン基板に水素アニール処理を施して基板内酸素濃度を上記レベル以下に低減し、その後酸化膜を形成し、この酸化膜をパターンニングし、ハロゲン系ガス（例えばBr系ガス）を主反応ガスに用いてトレンチ形成を行う。これにより、トレンチ形成時におけるエッチング残渣の発生を低減できる。また、予め基板内酸素濃度が $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下のシリコン基板を用いてもよい。

基板内酸素濃度と残渣密度との関係



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板上に形成された酸化膜をマスクとして前記半導体基板に溝が形成される半導体装置であって、

前記酸化膜形成時における少なくとも前記半導体基板表面から前記溝の底部までの領域における基板内酸素濃度が $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下の半導体基板を用いて前記溝を形成することを特徴とする半導体装置。

【請求項2】 請求項1に記載の半導体装置において、前記半導体基板は、浮遊帯域溶融法であるFZ法、CZ法または磁場中引上法であるMCZ法によって形成された基板内酸素濃度が $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下の半導体基板であることを特徴とする半導体装置。

【請求項3】 半導体基板上に熱酸化法で酸化膜を形成する工程と、

前記酸化膜をマスクに前記半導体基板に溝を形成する工程と、を有する半導体装置の製造方法であって、

前記酸化膜形成時に、少なくとも前記半導体基板表面から前記溝の底部までの領域における基板内酸素濃度を $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下にすることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項4】 請求項3に記載の半導体装置の製造方法において、

前記酸化膜形成前に、前記半導体基板に水素アニール処理を行う工程を有し、この水素アニール処理によって、少なくとも前記半導体基板表面から前記溝の底部まで領域における基板内酸素濃度を $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下にすることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項5】 請求項3または4のいずれかに記載の半導体装置の製造方法において、

前記溝は、ハロゲン系ガスを用いて前記半導体基板をエッチングして形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体基板上にドライエッチングによって、素子分離やトレンチキャパシタ等に利用される溝を形成する半導体装置の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】通常、半導体基板、例えばシリコン基板上に深溝や深孔等の溝（以下総称してトレンチと記す）を形成する場合、図5に示すように、シリコン基板10上に熱酸化法で酸化膜12を形成（図5（a））した後、レジストパターンをマスクとして酸化膜12のパターン形成を行い（図5（b））、酸化膜12をマスクにドライエッチング法で例えばBrガスやBrプラズマを用いてトレンチ20を形成（図5（c））する。

【0003】トレンチ形成技術を確立するには、主にトレンチ形状が最適な形状となること、対酸化膜選択比が

高いこと、そしてエッチング残渣が少ないという3つの特性を同時に満足する加工技術が必要となる。

【0004】まず、トレンチ形状としては、トレンチ形成後に引き続いて行われる製造プロセス上（例えばトレンチ内に形成される絶縁膜の被覆性の低下）や、作製されたデバイスの特性上（例えばリーク電流の発生）等の問題を防止するという理由により、トレンチの側面がわずかにテーパ状に傾き、かつ滑らかで、底面のコーナ一部分が丸みをもった形状が求められる。

【0005】対酸化膜選択比とは、シリコンのエッチング速度と、トレンチ加工時にエッチングマスクの役割をなす酸化膜12のエッチング速度との比を意味するものである。そして、図5（c）に示したように、トレンチ形成時にはシリコン基板10だけでなくマスクである酸化膜12もエッチングされ、トレンチ20の形成の進行とともにこの酸化膜12の膜厚は徐々に薄くなる。対酸化膜選択比が小さい場合には、所定の深さまでシリコン基板10がエッチングされる前にマスクが無くなってしまふという問題が発生する。従って、対酸化膜選択比が十分大きなエッチング技術が求められる。

【0006】次に、エッチング残渣であるが、このエッチング残渣は、トレンチ形成時に見られる特徴的なものとして図6（b）に示すような針状の残渣22が知られている。このような残渣22の発生機構については、例えばJ. Vac. Sci. Technol. B8 pp. 1199に報告されており、エッチング進行中に削られたマスク材やエッチング装置の壁材、あるいはシリコンがエッチングされる際に生成される反応生成物等（これらの材質は、全てシリコンよりもエッチングされ難いことが多い）がシリコン基板10のエッチング面に付着し、それらが局所的なマスクとなることによると言われている。トレンチ底部14にこのような残渣が生成されてしまうと、リーク電流の増加や耐圧不良による装置の歩留りの低下という問題が起こる。

【0007】従来、シリコンのドライエッチングは、フッ素を含有するガス（以下F系ガスと記す）、塩素を含有するガス（以下Cl系ガスと記す）、臭素を含有するガス（以下Br系ガスと記す）等を主反応ガスに用いて行われている。これらのハロゲン系ガスは、上述のトレンチ形状及び対酸化膜選択比の観点より優れたエッチングガスであり、F系ガス、Cl系ガス、Br系ガスの順に良好なトレンチ形状及び大きな対酸化膜選択比が得られ、近年では、特にBr系ガスが主反応ガスとして広く用いられている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらのハロゲン系ガスは、F系ガス、Cl系ガス、Br系ガスの順でエッチング残渣量が増えるという問題がある。

【0009】また、特開平6-163481号公報では、Br系ガスを主ガスに用いた場合に、適度な量のS

F<sub>2</sub>を添加ガスとすることにより良好な形状を保ったままエッチング残渣量を低減できるということが報告されているが、その場合、SF<sub>6</sub>の流量増加にともない対酸化膜選択比が減少してしまい、より深いトレンチ形成には適応できないという問題が生じる。

【0010】このため、上記の問題点を同時に解決して、理想的な形状と大きな対酸化膜選択比が得られ、しかもエッチング残渣の少ないトレンチ形成方法の確立が必要とされている。

【0011】本発明は、上記課題を解決するためになされ、半導体基板への溝の形成にあたり、所望の形状が得られると共に大きな対酸化膜選択比が得られ、かつエッチング残渣の少ない極めて優れた半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記の問題、特に、エッチング残渣の低減を図るために、まず、その生成機構について検討を行った。その結果、図6に示すようにシリコン基板10内に存在する酸素析出物16がシリコン基板10のエッチングの進行とともに表面に露出し（図6（a））、さらにエッチングを続けるとこのような酸素析出物16が局所的なマスクとなることによりエッチング残渣22が生成される（図6（b））という機構が支配的であることがわかった。津屋英樹著「超LSIプロセス制御工学」p.174（丸善）には、通常酸化膜形成時に用いられる800℃以上の熱処理によって基板内に酸素析出物が生成することが記されている。また、Semiconductor Silicon 1981 pp.756（Electrochem.Society）に報告されているように、析出物の密度は基板内の格子間酸素濃度に依存し、酸素濃度が高いほど析出物の密度が高くなることが知られている。

【0013】これらのことを踏まえ、酸素析出物16の生成原因を調べたところ、酸素析出物16はマスクとなる酸化膜12形成時に基板10内の格子間酸素が析出することにより生成されることがわかった。

【0014】そこで、本発明の半導体装置及びその製造方法においては、半導体基板上に形成された酸化膜をマスクとして半導体基板に溝が形成される場合に、酸化膜形成時に、少なくとも半導体基板表面から溝の底部までの領域における基板内酸素濃度を低く制御する、具体的には $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下とすることを特徴とする。

【0015】基板内酸素濃度を低くするには、半導体基板として、基板内酸素濃度が $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下のFZ法（フローティングゾーン法もしくは浮遊帯域熔融法）、引上法であるCZ法又は磁場中引上法であるMCZ法によって形成された半導体基板を用いれば、これを実現することが可能となる。

【0016】また、他の方法としては、半導体基板上に熱酸化法で酸化膜を形成する工程と、この酸化膜をマス

クに半導体基板に溝を形成する工程と、を有する半導体装置の製造方法であって、酸化膜形成時に、少なくとも半導体基板表面から溝の底部までの領域における基板内酸素濃度を $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下にすればよい。

【0017】より具体的には、酸化膜形成前に、半導体基板に水素アニール処理を行って基板内酸素濃度を上記 $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下に低減する。

【0018】このように、水素アニール等によって基板内の酸素濃度を事後的に低減することとすれば、酸素濃度の低い半導体基板を初めから使用しなくとも、また、形成する溝の深さ等に個別に対応して基板内酸素濃度を適切なレベルに低減することが容易となる。

【0019】なお、溝（トレンチ）は、ハロゲン系ガスを用いて半導体基板をエッチングして形成する。

【0020】以上のように、少なくともシリコン基板10表面からトレンチ底面に相当する深さまでの領域内において酸素析出物が生成されないよう基板内酸素濃度の制御を行った後、熱酸化膜を形成し、パターンニングし、これによりトレンチ形成を行うことによりエッチング残渣の発生量を低減することができる。即ち、半導体基板表面から溝底面に相当する深さまでの領域内において、エッチング残渣のもととなる酸素析出物の生成が抑えられるため、エッチングによる溝形成時に発生するエッチング残渣量を減少させることができる。

【0021】ハロゲン系ガスを主反応ガスとして用いて半導体基板のエッチングを行うと共に、半導体基板内の酸素濃度を制御することにより、微細な溝形成に不可欠な上述の3つの課題を同時に解決して、理想的な形状と大きな対酸化膜選択比が得られ、しかもエッチング残渣の少ない溝製造方法を提供することができる。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について図面を用いて説明する。

【0023】図1は、シリコン基板内の酸素濃度とエッチング残渣密度との関係を示している。なお、図中縦軸はトレンチ形成後におけるトレンチ底部14（図5参照）に発生したエッチング残渣密度（ $\text{cm}^{-2}$ ）、横軸はシリコン基板内における熱酸化膜形成前における基板内酸素濃度（ $\times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ）を示している。

【0024】図1において、基板として例えばCZ法（引上法：チョクラルスキー法）によるシリコン基板（いわゆるCZシリコン基板）を用い、図5に示したものと同様の工程により1000℃という酸化温度で形成した膜厚500nmの酸化膜12をマスクとして、シリコン基板10をエッチングした。そしてトレンチは、シリコン基板10の表面より約6μmの深さに形成した。なお、トレンチの加工、即ちシリコン基板10のエッチングには、Brガスの主反応ガスとして用い、理想的な加工形状と大きな対酸化膜選択比（200以上）が得られる条件とした。

10

20

30

40

50

【0025】図1より、エッチング残渣密度は、シリコン基板内の酸素濃度に依存していることが明かであり、少なくとも酸化膜12形成前における基板内の酸素濃度を $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下にすれば、エッチング残渣密度を $1.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ 程度以下にでき、十分低いレベルにその発生を抑制できる。

【0026】図2は、トレンチ形成後、シリコン基板(ウエハ)表面を上方向から観察した結果であり、図2(a)は基板内酸素濃度 $1.55 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、図2(b)は、 $1.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、図2(c)は $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、そして、図2(d)は $0.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の酸素濃度の基板をそれぞれ使用している。また、図2(a)～(d)は、図1の各点における基板内酸素濃度の条件で発生したエッチング残渣22を黒点で概念的に示している。

【0027】図2からも明らかなように、基板内の酸素濃度 $1.55 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (図2(a)参照)、 $1.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (図2(b)参照)においては、酸化膜( $\text{SiO}_2$ )12をマスクとして形成された深さ $6 \mu\text{m}$ のトレンチの底部14に、極めて多くのエッチング残渣22が発生している。

【0028】これに対し、基板内の酸素濃度 $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (図2(c)参照)、 $0.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (図2(d)参照)の場合には、ほとんどエッチング残渣22が発生していない。なお、図2(d)において用いたシリコン基板は、基板内の酸素濃度をその製造時に制御可能な磁場中引上法(MCZ法: Magnetic field applied Czochralski crystal growth method)によって製造されたシリコン基板、いわゆるMCZシリコン基板である。

【0029】[酸素濃度制御方法] 次に、基板内の酸素濃度を上述の $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下に制御する方法について説明する。

【0030】(方法1) まず、一般的に用いられるCZ法によるシリコン基板では、含有酸素濃度が例えば $1.55 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ とエッチング残渣の発生を十分防止できないレベルである場合が多い。

【0031】そこで、この含有酸素を除去する為に、本実施形態は、酸素濃度が $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上のCZシリコン基板を用い、例えば $800^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 程度の熱酸化による酸化膜12形成前において、水素アニール処理を行うこととした。この水素アニール処理により、少なくともシリコン基板10表面からトレンチ底部14に相当する深さまでの領域内における酸素濃度を $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下にするのである。

【0032】水素アニール条件としては、例えば、 $1150^\circ\text{C}$ で2時間という条件を用いればよい。酸素濃度が $1.55 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上のCZシリコン基板に対し、本条件で水素アニール処理を行うと、シリコン基板表面から深さ約 $20 \mu\text{m}$ の領域内の酸素濃度を $5 \times 10$

$^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下に減少させることができる。従って、図1及び図2から明かなように、エッチング残渣を十分低いレベルにすることができる。

【0033】次に、上記のように水素アニールを行うことによりエッチング残渣の発生を抑制した場合における実施結果を図3を用いて説明する。

【0034】図3において、試料1は酸素濃度が $1.55 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上のCZシリコン基板を用い、図5と同様の工程により、 $1000^\circ\text{C}$ の酸化温度で形成した膜厚 $500 \text{ nm}$ の酸化膜12をマスクとして、Br系ガスをを用いて深さ $6 \mu\text{m}$ のトレンチを形成した試料である。

【0035】一方、試料2は、試料1と同様の酸素濃度のシリコン基板に対し水素アニール処理を行った後、図5と同様の工程により、 $1000^\circ\text{C}$ の酸化温度で形成した膜厚 $500 \text{ nm}$ の酸化膜12をマスクとして、Br系ガスをを用いて深さ $6 \mu\text{m}$ のトレンチを形成した試料である。図3の比較から明かなように、試料1では、エッチング残渣密度が $1.2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ であるのに対して、試料2のエッチング残渣密度は、 $2.0 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ 程度である。従って、この結果から、酸化膜12形成前に水素アニール処理を行い、シリコン基板表面近傍領域の酸素濃度を $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下にすることにより、エッチング残渣の生成を抑制できることがわかる。なお、水素アニールの処理時間及び処理温度は、形成されるトレンチの深さや、許容エッチング残渣密度に応じて調整すればよい。なお、反対にこの方法によれば、初めから含有酸素濃度の低い基板を用いなくとも、製造プロセスに応じて必要な領域の基板内酸素濃度を低くすることが容易である。

【0036】(方法2) また、基板の酸素濃度を低減する他の方法としては、予め酸素濃度が $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下のCZシリコン基板あるいはMCZシリコン基板を用いる方法が採用可能である。特にMCZシリコン基板は、基板製造時に含有酸素濃度を十分低いレベルに制御、例えば、図2(d)に示すように酸素濃度 $0.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ とすることが容易であり、エッチング残渣濃度の低減に有効である。

【0037】なお、以上本実施形態においては、単結晶シリコン基板に対し $1000^\circ\text{C}$ で形成した単層の酸化膜12をマスクとして、Br系ガスを主反応ガスに用いてトレンチ形成を行う場合について説明した。しかし、マスクとしての酸化膜は、単層には限らず、例えば、下層から順に酸化膜/窒化膜/CVD熱酸化膜からなる多層膜をマスクとして用いてもよい。

【0038】また、酸化膜12の形成温度が $800^\circ\text{C}$ 以上のいずれの温度の場合であっても対応可能である。

【0039】さらに、SOI(Silicon On Insulator)基板を用いる場合であっても、上記水素アニールを酸化膜形成前に施す、あるいは酸素濃度が低濃度の基板を用

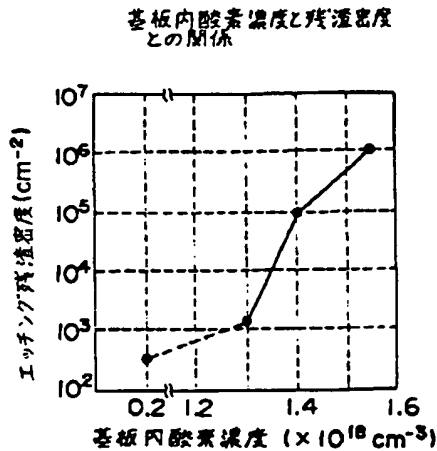
いる等により上記同様の効果が得られ、さらにエッチング残渣低減の観点からは、トレンチ加工時にC1系ガスやF系ガス等のBr系以外のハロゲン系ガスを主反応ガスに用いる場合にも同様に適用可能である。

【0040】以上説明したように本実施形態によれば、図4に示すように、トレンチ底部14にエッチング残渣が発生することがなく、また、Br系ガス等のハロゲン系ガスを用いてシリコン基板10をエッチングすることにより、トレンチ底部14等のコーナ部を滑らかな形状とでき、さらに対酸化膜選択比が大きいので所望の深さのトレンチを形成するまでの間に酸化膜12が無くなってしまふ等の問題が発生しない。従って、本実施形態により、極めて高度なトレンチ製造技術を実現することが可能としている。

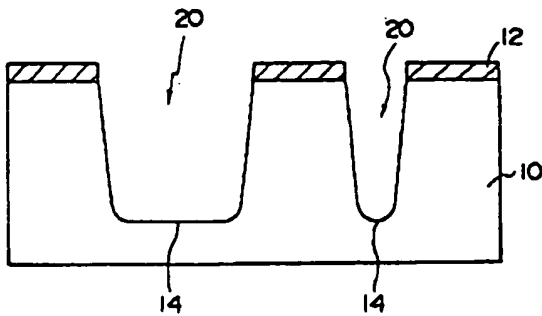
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施形態における基板内酸素濃度と

【図1】



【図4】



エッチング残渣密度との関係を示す図である。

【図2】 異なる酸素濃度を有するシリコン基板を用いて作成したトレンチに発生したエッチング残渣を概念的に示す図である。

【図3】 従来の方法によって製造された試料1と本実施形態の方法によって製造された試料2のエッチング残渣密度の比較例を示す図である。

【図4】 本発明の実施形態によって製造したトレンチの状態を示す断面図である。

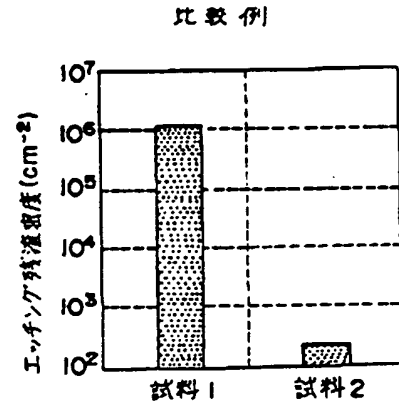
10 【図5】 従来のトレンチ形成工程を示す図である。

【図6】 エッチング残渣の発生モードを示す図である。

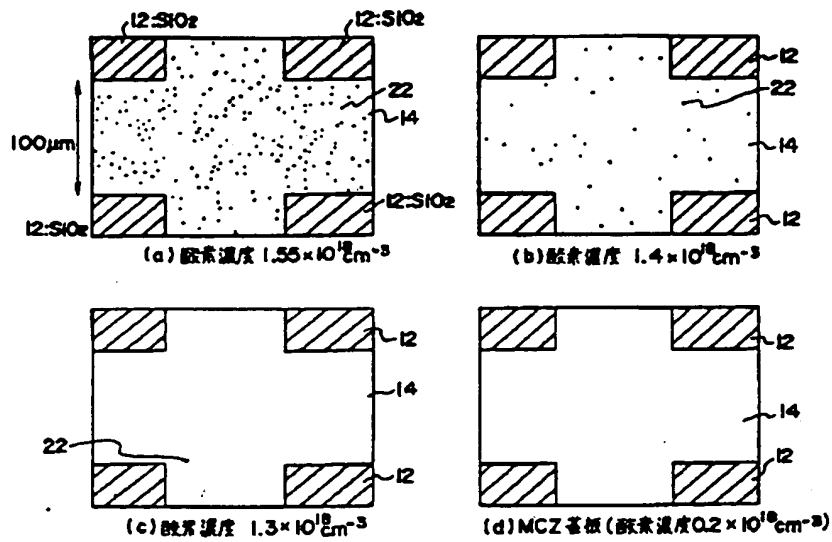
【符号の説明】

10 シリコン基板、12 酸化膜、14 トレンチ底部、16 酸素析出物、20 トレンチ、22 エッチング残渣。

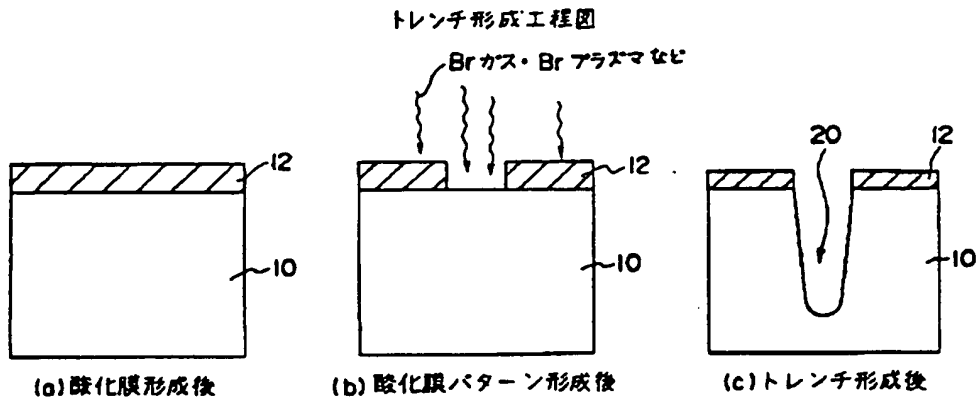
【図3】



【図2】



【図5】



【図6】

エッチング残渣の発生模式図

